

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-184966

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
7/004	5 0 1			
	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				
		H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R	
		審査請求 未請求	請求項の数1	FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-339137

(22)出願日 平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 杉浦 誠

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

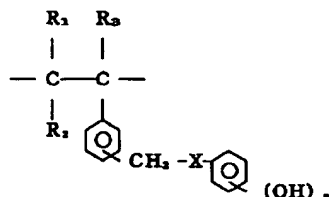
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) 式(1)で表わされる構造単位を有する重合体、(B)放射線照射により酸を発生する化合物および(C)酸の作用により前記式(1)で表わされる構造単位を有する重合体を架橋しうる化合物を含有する感放射線性樹脂組成物

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は同一でも異なっており、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、Xは-OCO-、-CO-、-NR<sub>4</sub>CO-、-SO<sub>2</sub>-または-OSO<sub>2</sub>-のいずれかを示し、R<sub>4</sub> は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、nは1~5の整数を示す。)

【効果】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線照

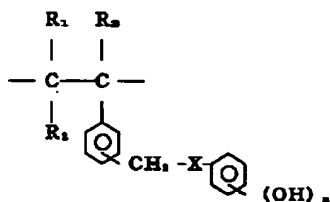
射後の放置時間、あるいはPEB温度によるレジストパターンの線幅の増減が小さく、かつ、感度、解像度、残膜率、耐熱性、保存安定性などが良好な化学増幅型ネガ型レジストを提供できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)式(1)で表わされる構造単位を有する重合体

【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 $X$ は $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}_4\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{OSO}_2-$ のいずれかを示し、 $R_4$ は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 $n$ は1～5の整数を示す。)、(B)放射線照射により酸を発生する化合物、(C)酸の作用により前記式(1)で表わされる構造単位を有する重合体を架橋しうる化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビームなどの放射線に感応する集積回路、LCD用TFT回路、回路作成用のフォトマスクなどを作成するためのネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、半導体産業の分野では、集積回路の高集積化の進行とともに、高解像度なレジストが要求されている。このような要求に従い、ポリヒドロキシシチレン、ノボラック樹脂などのベースポリマーに光酸発生剤及びメチロールメラミン、アルコキシメラミンなどの架橋剤を添加した化学増幅型ネガ型レジストが開発されている。これらの化学増幅型ネガ型レジストは、いずれも放射線照射後の加熱処理（以下「PEB」という。）に至るまでの放置時間あるいはPEB温度の温度により形成されるレジストパターンの線幅が大きく影響されるものである。

【0003】

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は、感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、放射線照射後の放置時間あるいはPEB温度によるレジストパターンの線幅の増減が小さく、かつ、感度、解像度、残膜率、耐熱性、保存安定性などが良好な、化学増幅型ネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

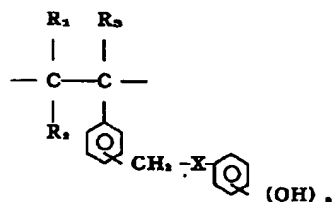
【0004】

2

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的及び利点は、(A)式(1)で表わされる構造単位を有する重合体(以下「重合体」という。)

【0005】

【化2】



【0006】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 $X$ は $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}_4$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2$  または $-\text{OSO}_2$  のいずれかを示し、 $R_4$  は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 $n$ は1～5の整数を示す。)、(B)放射線照射により酸を発生する化合物、(C)酸の作用により前記式(1)で表わされる構造単位を有する重合体を架橋しうる化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0007】以下、本発明の構成成分について詳述する。

### (A) 成分

本発明に用いられる重合体は、その分子構造中に前記式（１）で表わされる構造単位を有することが特徴であり、前記式（１）の構造単位のみを有する重合体または前記式（１）の構造単位に他の構造単位の種類以上を組み合わせた重合体である。

【0008】式(1)において、Xが—OCO—で表わされる構造単位としては、例えば4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、3-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、3-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、3-ヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-4'-( $\alpha$ -メチル)ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-3'-( $\alpha$ -メチル)ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-2'-( $\alpha$ -メチル)ビニルベンジルなどのモノヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルエステル類；

【0009】3, 4-ジヒドロキシ安息香酸-4'-ビ  
ニルベンジル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸-3'-  
ビニルベンジル、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸-2'-  
ビニルベンジル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸-  
4'-ビニルベンジル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸-  
3'-ビニルベンジル、3, 5-ジヒドロキシ安息香

3

酸-2'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,5-ジヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,5-ジヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,5-ジヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,6-ジヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,6-ジヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,6-ジヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジルなどのジヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルエステル類；または

【0010】3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,3,5-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,3,5-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,3,5-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,4,6-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,4,6-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,4,6-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,3,6-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,3,6-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,3,6-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジル、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジルなどのトリヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルエステル類の重合性二重結合が開裂した構造単位が挙げられる。

【0011】式(1)において、Xが-CO-で表わされる構造単位としては、4-ヒドロキシフェニル-4'-ビニルベンジルケトン、4-ヒドロキシフェニル-3'-ビニルベンジルケトン、4-ヒドロキシフェニル-2'-ビニルベンジルケトン、2-4-ジヒドロキシフェニル-4'-ビニルベンジルケトン、2,4-ジヒドロキシフェニル-3'-ビニルベンジルケトン、2,4-ジヒドロキシフェニル-2'-ビニルベンジルケトンなどのモノヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルケトン類の重合性二重結合が開裂した構造単位が挙げられる。

【0012】式(1)において、Xが-NR<sub>4</sub>-CO-で表わされる構造単位としては、4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジルアミド、4-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジルアミド、4-ヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジルアミド、2,4-ジヒドロ

4

キシ安息香酸-4'-ビニルベンジルアミド、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジルアミド、2,4-ジヒドロキシ安息香酸-2'-ビニルベンジルアミド、4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニル-N-メチルベンジルアミド、4-ヒドロキシ安息香酸-2'-ビニル-N-メチルベンジルアミドなどのモノヒドロキシ安息香酸ビニルベンジルアミド類の重合性二重結合が開裂した構造単位が挙げられる。

【0013】式(1)において、Xが-SO<sub>2</sub>-で表わされる構造単位としては、4-ヒドロキシフェニル-4'-ビニルベンジルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-3'-ビニルベンジルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-2'-ビニルベンジルスルホン、2,4-ジヒドロキシフェニル-4'-ビニルベンジルスルホン、2,4-ジヒドロキシフェニル-3'-ビニルベンジルスルホン、2,4-ジヒドロキシフェニル-2'-ビニルベンジルスルホンなどのモノヒドロキシフェニルビニルベンジルスルホン類の重合性二重結合が開裂した構造単位が挙げられる。式(1)において、Xが-OSO<sub>2</sub>-で表わされる構造単位としては、4-ヒドロキシフェニルスルホン酸-4'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシフェニルスルホン酸-3'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシフェニルスルホン酸-2'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン酸-4'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン酸-3'-ビニルベンジル、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン酸-2'-ビニルベンジルなどのモノヒドロキシフェニルスルホン酸ビニルベンジル類の重合性二重結合が開裂した構造単位が挙げられる。

【0014】これらのうち、式(1)においてXが-O-CO-である重合体が好ましく、さらに好ましいものとして4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル、2-ヒドロキシ安息香酸-3'-ビニルベンジルなどを挙げることができる。本発明に用いられる重合体は、これら式(1)で表わされる構造単位を単独または複数で有しても良い。

【0015】また本発明に用いられる重合体における他の構造単位は、透明性、アルカリ溶解度の調整、耐熱性、密着性などの改善を目的としており、式(1)で表わされる構造単位と組み合わせて用いられる他の構造単位としては、カルボキシル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物、またはその他のラジカル重合性化合物の重合性二重結合が開裂した構造単位を挙げることができる。

【0016】ここで、前記カルボキシル基含有不飽和化合物としては、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、フマル酸、クロトン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸

5

などの不飽和カルボン酸；

【0017】無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ムコン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、cis-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物などの不飽和ジカルボン酸無水物類；

【0018】マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノsec-ブチル、マレイン酸モノtert-ブチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノプロパギル、マレイン酸モノフェニル、マレイン酸モノナフチル、マレイン酸モノアントラセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノフリル、マレイン酸モノテトラヒドロフリル、マレイン酸モノビラニル、マレイン酸モノベンジルなどのマレイン酸モノエステル類；

【0019】イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノイソプロピル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノsec-ブチル、イタコン酸モノtert-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノアリル、イタコン酸モノプロパギル、イタコン酸モノフェニル、イタコン酸モノナフチル、イタコン酸モノアントラセニル、イタコン酸モノシクロペンチル、イタコン酸モノフリル、イタコン酸モノテトラヒドロフリル、イタコン酸モノビラニル、イタコン酸モノベンジルなどのイタコン酸モノエステル類；

【0020】シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸モノエチル、シトラコン酸モノプロピル、シトラコン酸モノイソプロピル、シトラコン酸モノブチル、シトラコン酸モノsec-ブチル、シトラコン酸モノtert-ブチル、シトラコン酸モノシクロヘキシル、シトラコン酸モノアリル、シトラコン酸モノプロパギル、シトラコン酸モノフェニル、シトラコン酸モノナフチル、シトラコン酸モノアントラセニル、シトラコン酸モノシクロペンチル、シトラコン酸モノフリル、シトラコン酸モノテトラヒドロフリル、シトラコン酸モノビラニル、シトラコン酸モノベンジルなどのシトラコン酸モノエステル類；

【0021】メサコン酸モノメチル、メサコン酸モノエチル、メサコン酸モノプロピル、メサコン酸モノイソプロピル、メサコン酸モノブチル、メサコン酸モノsec-ブチル、メサコン酸モノtert-ブチル、メサコン酸モノシクロヘキシル、メサコン酸モノアリル、メサコン酸モノプロパギル、メサコン酸モノフェニル、メサコン酸モノナフチル、メサコン酸モノアントラセニル、メサコン酸モノシクロペンチル、メサコン酸モノフリル、メサコン酸モノテトラヒドロフリル、メサコン酸モノビラニル、メサコン酸モノベンジルなどのメサコン酸モノエステル類；

6

ル、メサコン酸モノシクロペンチル、メサコン酸モノフリル、メサコン酸モノテトラヒドロフリル、メサコン酸モノビラニル、メサコン酸モノベンジルなどのメサコン酸モノエステル類；

【0022】フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノイソプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノsec-ブチル、フマル酸モノtert-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノアリル、フマル酸モノプロパギル、フマル酸モノフェニル、フマル酸モノナフチル、フマル酸モノアントラセニル、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノフリル、フマル酸モノテトラヒドロフリル、フマル酸モノビラニル、フマル酸モノベンジルなどのフマル酸モノエステル類；およびo-, m-, p-ビニル安息香酸などの安息香酸ビニル化合物類を挙げることができる。

【0023】前記エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチルグリシジルアクリレート、 $\alpha$ -プロピルグリシジルアクリレート、 $\alpha$ -ブチルグリシジルアクリレートなどの( $\alpha$ -アルキル)アクリル酸グリシジルエステル類；

【0024】3, 4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチル-6, 7-エポキシヘプチルアクリレートなどの( $\alpha$ -アルキル)アクリル酸エポキシアルキルエステル類；

【0025】アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル-o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル-m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル-p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどのその他のビニル基含有モノグリシジル化合物類；

【0026】2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレンなどのビニル基含有ジグリシジル化合物類；および2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレンなどのビニル基含有ジグリシジル化合物類を挙げることができる。

【0027】前記その他のラジカル重合性化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブ

7

ロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸*ter*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ビラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロイソプロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；

【0028】(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸*N*, *N*-プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アニリドなどの(メタ)アクリル酸アミド類；およびブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

【0029】これらのうち、好ましいものの例としては、①カルボキシル基含有不飽和化合物の中からは、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノイソプロピルおよびイタコン酸モノブチルを、②エポキシ基含有不飽和化合物からは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテルを、③その他のラジカル重合性化合物からは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ブタジエン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*ter*-ブチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ビラニルおよび(メタ)アクリル酸ベンジルエステルを挙げることができる。他の構造単位は、式(1)で表わされる構造単位と単独または複数組み合わせることができる。

【0030】本発明に用いられる重合体における他の構

8

造単位の割合は、80重量%未満が好ましい。他の構造単位の割合が80重量%以上であると、重合体に占める式(1)で表わされる構造単位の割合が低すぎることに、得られる組成物の感度や残膜率の低下をもたらす。本発明の重合体は、式(1)の構造単位の二重結合が開裂する前の化合物のみまたはその化合物に他の重合性二重結合を有する化合物を組み合わせ、重合溶媒中、ラジカル重合反応させることにより製造される。

【0031】前記重合体を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのグリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0032】エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールジアルキルエーテル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸エステル類；酢酸エチル、乳酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸ブチルなどのカルボン酸エステル類；およびジメチルホルムアミド、*n*-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒を用いることができる。これらの溶剤は単独、または混合して用いることができる。

【0033】これら重合溶媒と反応原料の割合は特に限定はされないが、通常反応原料100重量部当たり、20~1,000重量部である。重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を使用することができる。例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-

アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物;ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシビバレート、1,1-ビス-(*tert*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物;過酸化水素などを挙げることができる。なお、過酸化物を重合開始剤として使用する場合は、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤としてもよい。

【0034】本発明において使用される重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、2,000~150,000、好ましくは5,000~70,000である。平均分子量が2,000未満ではパターン形状、残膜率、現像性、耐熱性などが悪化する傾向があり、150,000を超えるとパターン形状、現像性などが悪化する傾向がある。

【0035】(B)放射線照射により酸を発生する化合物

放射線照射により酸を発生する化合物としては、例えば以下の化合物を示すことができる。

【0036】①トリクロロメチル-s-トリアジン類:  
トリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4,5-トリメトキシ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-

(4-メチルチオ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオ- $\beta$ -スチリル)-bis(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンなど。

【0037】②ジアリールヨードニウム塩類:ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、bis(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナートなど。

【0038】③トリアリールスルホニウム塩類:トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオ

11

ロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホナートなど。

【0039】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを、ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテートなどを、トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテートなどを好適なものとして挙げることができる。

【0040】これら放射線照射により酸を発生する化合物の添加量は、重合体100重量部に対して、好ましくは0.001~30重量部、さらに好ましくは0.01~10重量部である。添加量が0.001重量部より少ないと、放射線照射によって発生する酸の量が少ないため架橋が十分進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また添加量が30重量部を超えると感度の低下を招く恐れがある。

【0041】また、放射線照射により酸を発生する化合物は、増感剤と組み合わせて適宜使用することもできる。このような増感剤としては、例えば3-位および/または7-位に置換基を持つクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサントン類、チオキサントン類、ポリフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、9-位に置換基を有するアントラセン類などが挙げられる。

【0042】(C)酸の作用により前記式(1)で表わされる構造単位を有する重合体を架橋しうる化合物酸の作用により架橋しうる化合物としては、例えばメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチ

12

ル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂などを挙げることができる。これらのうち、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂あるいはアルコキシメチル化尿素樹脂は、公知のメチロール化メラミン樹脂、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化グリコールウリル樹脂またはメチロール化尿素樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。

10 【0043】このアルコキシメチル基の種類については特に制限はなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基などを挙げることができるが、実用上市販売されているサイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300〔三井サイアミッド(株)製〕、ニカラックMx-750、-032、-706、-708、-40、-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-30(三和ケミカル社製)などを好ましく使用することができる。これらの化合物は単独または混合して使用することができる。

【0044】これら酸の作用により架橋しうる化合物の添加量は、重合体100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。添加量が1重量部より少ないと架橋が不十分で、パターンニングが困難となる恐れがある。また100重量部を超えると組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低下する傾向がある。

30 【0045】本発明の組成物には、主として耐熱性や密着性の向上を計る目的で、エポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物を配合することもできる。このエポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物としては、例えばエビコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、828〔油化シェルエポキシ(株)製〕などのビスフェノールA型エポキシ樹脂；エビコート807〔油化シェルエポキシ(株)製〕などのビスフェノールF型エポキシ樹脂；エビコート152、154〔油化シェルエポキシ(株)製〕、EPPN201、202〔日本化薬(株)製〕などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂；EOCN-102、103S、104S、1020、1025、1027〔日本化薬(株)製〕、エビコート180S75〔油化シェルエポキシ(株)製〕などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；

40 【0046】CY-175、177、179(CIBA-GEIGY A. G製) ERL-4234、4299、4221、4206(U. C. C社製)、ショーダイン509〔昭和電工(株)製〕、アラルダイトCY-182、192、184(CIBA-GEIGY A.

50

G製)、エビクロン200、400〔大日本インキ(株)製〕、エビコート871、872〔油化シェルエポキシ(株)製〕、ED-5661、5662、〔セラニーズコーティング(株)製〕などの環式脂肪族エポキシ樹脂；エポライト100MF〔共栄社油脂化学工業(株)製〕、エピオールTMP〔日本油脂(株)製〕などの脂肪族ポリグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル類などを挙げることができる。

【0047】また、ここに挙げたエポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物の多くは、高分子量体であるが、例えばビスフェノールA、またはビスフェノールFのグリシジルエーテルのごとき低分子量体でも使用できる。これらエポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物の添加量は、重合体100重量部に対して1~100重量部が好ましく、さらに好ましくは5~50重量部である。

【0048】また本発明の組成物には、塗布性、例えばストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために界面活性剤を配合することもできる。前記界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類；エフトップEF301、303、352〔新秋田化成(株)製〕、メガファックF171、172、173〔大日本インキ(株)製〕、フロラードFC430、431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、105、106〔旭硝子(株)製〕などのフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341〔信越化学工業(株)製〕、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNo. 57、95〔共栄油脂化学工業(株)製〕などのその他の界面活性剤を挙げることができる。

【0049】これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分あたり、2重量部以下が好ましく、さらに好ましくは1重量部以下である。また、本発明の組成物には、必要に応じて密着助剤、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料、熱酸発生剤などを配合することもできる。

【0050】本発明の組成物をシリコンウェハーなどの

基板に塗布する方法としては、(A)重合体、(B)放射線照射により酸を発生する化合物、(C)酸の作用により架橋しうる化合物および各種配合剤の所定量を、例えば固形分濃度が5~60重量%となるように溶剤に溶解させ、孔径0.2~10.0 $\mu$ m程度のフィルターでろ過した後、これを回転塗布、ロール塗布、印刷などにより塗布する方法が挙げられる。この際に用いられる溶剤としては、重合体の製造の説明で例示した溶剤と同様に使用することができる。

【0051】さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。本発明の組成物は塗布された後、放射線を照射され、現像されることにより、レジストパターンが得られる。本発明における放射線としては、波長365nmのi線、436nmのg線などの紫外線波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線あるいは電子線などの荷電粒子線が挙げられる。

【0052】本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-(4,3,0)-5-ノナンなどを水に溶解して得られたアルカリ水溶液が好適である。また該現像液には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や水溶性界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を合成例および実施例に分けて説明するが、本発明はこれらの合成例および実施例に何ら制約されるものではない。なお%は重量%を意味する。

(1) 重合体の合成例

【0054】重合体の合成例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル100.0g、②N, N'-アゾビス



15

イソブチロニトリル10.0g、③ジエチレングリコールジメチルエーテル100.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。得られた重合体溶液をn-ヘキサンに注ぎ、析出した沈殿をテトラヒドロフランに再度溶解し、n-ヘキサンで再度析出させる方法を2回行ない精製した。次いで、一晚減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「A1」と称する。）。A1を東洋ソーダ（株）社製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $1.51 \times 10^4$ であった。

#### 【0055】重合体の合成例2

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル80.0g、②メタクリル酸20.0g、③N,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、④ジエチレングリコールジメチルエーテル100.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。得られた重合体溶液をn-ヘキサンに注ぎ、析出した沈殿をテトラヒドロフランに再度溶解し、n-ヘキサンで再度析出させる方法を2回行ない精製した。次いで、一晚減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「A2」と称する。）。A2を東洋ソーダ製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $2.41 \times 10^4$ であった。日本電子（株）社製<sup>1</sup>H-NMR分光器EX-90から求めた①：②の組成比は77：23（重量比）であった。

#### 【0056】重合体の合成例3

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル80.0g、②イタコン酸モノメチル20.0g、③N,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、④ジエチレングリコールジメチルエーテル100.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。

【0057】得られた重合体溶液をn-ヘキサンに注ぎ、析出した沈殿を、テトラヒドロフランに再度溶解し、n-ヘキサンで再度析出させる方法を2回行ない精製した。次いで、一晚減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「A3」と称する。）。A3を東洋ソーダ製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $1.77 \times 10^4$ であった。日本電子（株）社製<sup>1</sup>H-NMR分光器EX-90から求めた①：②の組成比は69：31（重量比）であった。

#### 【0058】重合体の合成例4

16

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル80.0g、②グリシジルメタクリレート20.0g、③N,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、④ジエチレングリコールジメチルエーテル200.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。

【0059】得られた重合体溶液をn-ヘキサンに注ぎ、析出した沈殿を、テトラヒドロフランに再度溶解し、n-ヘキサンで再度析出させる方法を2回行ない精製した。次いで、25℃で一晚減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「A4」と称する。）。A4を東洋ソーダ製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $3.06 \times 10^4$ であった。日本電子（株）社製<sup>1</sup>H-NMR分光器EX-90から求めた①：②の組成比は83：17（重量比）であった。

#### 【0060】重合体の合成例5

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-ヒドロキシ安息香酸-4'-ビニルベンジル80.0g、②4-ビニルベンジルグリシジルエーテル20.0g、③N,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、④ジエチレングリコールジメチルエーテル150.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。

【0061】得られた重合体溶液をn-ヘキサンに注ぎ、析出した沈殿を、テトラヒドロフランに再度溶解し、n-ヘキサンで再度析出させる方法を2回行ない精製した。次いで、25℃で一晚減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「A5」と称する。）。A5を東洋ソーダ製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $2.81 \times 10^4$ であった。日本電子（株）社製<sup>1</sup>H-NMR分光器EX-90から求めた①：②の組成比は81：19（重量比）であった。

#### 【0062】重合体の比較合成例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、①4-tert-ブトキシスチレン100.0g、②N,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、③ジオキサン100.0gを仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら6時間重合を行なった。

【0063】得られた樹脂溶液中に6N-塩酸水溶液20mlを加えて5時間リフラックスした。反応混合物を水に注ぎ、得られた沈殿を、テトラヒドロフランに再度溶解し、水で再度析出させる方法を2回行ない精製し

17

た。50℃で一晩減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この重合体を「AC1」と称する）。得られたAC1を東洋ソーダ製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、 $1.41 \times 10^4$ であった。

#### 【0064】(2) 実施例

##### 実施例1

A1 100重量部に対し、酸の作用により架橋しうる化合物〔三井サイアナミッド（株）社製サイメル300〕20重量部および放射線照射により酸を発生する化合物2-（4-メトキシ- $\beta$ -スチリル）-ビス（4,6-トリクロロメチル）-s-トリアジン）2重量部を混合し、全体の固形分濃度が30%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解さ\*

18

\*せた後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調整した。得られた溶液を下記(3)-1に従ってパターンニングし、下記(3)-2に従って評価した。結果を表1に示した。さらに、この溶液を25℃で3か月間保存し、先の評価、観察を行なったところ、同などの性能が得られた。

#### 【0064】実施例2～5

表1に記載した樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果に付いては表1にまとめた。

#### 【0065】比較例1

A1の代りにAC1を用いた以外は実施例1と同様にして評価を行なった。結果に付いては表1にまとめた。

#### 【0066】

#### 【表1】

試	樹脂	感度 (msec)	解像度 ( $\mu$ m)	現像性	パター 形状	残膜率 (%)	露光後放置 時間依存性	PEB温度 依存性	3か月後 評価
実 施 例	1 A1	350	0.60	良好	○	○	○	○	問題無し
	2 A2	400	0.55	良好	○	○	○	○	問題無し
	3 A3	500	0.55	良好	○	○	○	○	問題無し
	4 A4	350	0.60	良好	○	○	○	○	問題無し
	5 A5	450	0.50	良好	○	○	○	○	問題無し
比 較 例	1 AC1	300	0.60	良好	○	○	×	×	問題無し

#### 【0067】(3) 性能評価

##### (3)-1: パターンニング

4インチシリコン基板に組成物溶液を2.0 $\mu$ mの乾燥膜厚になるようにスピコートし90℃で2分間ホットプレート上でプレバークした。引き続き、ニコン製NSR1505i6A縮小投影露光機（NA=0.45,  $\lambda$ =365nm）で露光時間を変化させて露光を行なった後、直ちに90℃で2分間ホットプレート上でPEBを行なった。2.38重量%、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃で1分間現像し、水でリンスし、乾燥してパターンを形成した。

##### 【0068】(3)-2: 評価、観察

感度: 上記にて作成したマスクの2.00 $\mu$ mのライン・アンド・スペース（L/S）に対応するパターン線幅が2.00 $\mu$ mとなるのに必要な露光時間（以下、「最適露光時間」という。）を求めた。

解像度: 最適露光時間において解像している最小のスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で調べた。

現像性: 現像後のライン部分の表面荒れや、スペース部分の現像残りの有無を走査型電子顕微鏡で調べた。パターン形状: 最適露光時間におけるレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べ、断面形状の良否を図※

※1に従って判定した。

残膜率: (現像後の膜厚/初期膜厚)  $\times$  100を求め、90以上を○、89以下を×とした。

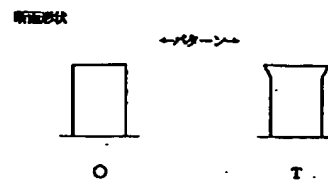
【0069】露光後放置時間依存性: 露光後のウェハを室温で2時間放置した後、90℃で2分間PEBを行ない最適露光時間（Ed）を測定し、露光直後にPEBおよび現像を行なった時の最適露光時間（E）に対する変化率（(E-Ed/E)  $\times$  100）を求め20%未満を○、20～30%未満を△、30%以上を×とした。

【0070】PEB温度依存性: 露光直後のウェハを90℃および100℃で2分間PEBを行ない最適露光時間（それぞれ「E90」、「E100」という。）を測定した。（E90-E100/E90） $\times$  100を求め20%未満を○、20～30%未満を△、30%以上を×とした。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線照射後の放置時間、あるいはPEB温度によるレジストパターンの線幅の増減が小さく、かつ感度、解像度、残膜率、耐熱性、保存安定性などが良好な化学増幅型ネガ型レジストを提供できる。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年4月11日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】レジストパターンの断面形状の模式図である。

## 【符号の説明】

○は断面形状が良いことを示し、Tは断面形状が良くないことを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 別所 信夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内